

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

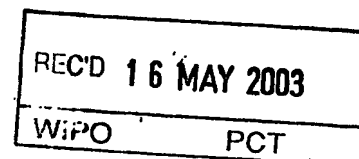
24.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 3月25日



出願番号
Application Number:

特願2002-083906

[ST.10/C]:

[JP2002-083906]

出願人
Applicant(s):

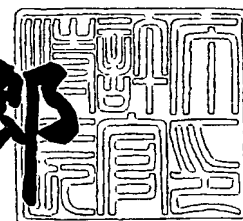
日本パーカライジング株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3031276

【書類名】 特許願

【整理番号】 PAK1305

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C10M103/06
C10M177/00
B05D 1/02
B05D 7/14

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本パーカライ
ジング株式会社内

【氏名】 小見山 忍

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本パーカライ
ジング株式会社内

【氏名】 吉田 昌之

【特許出願人】

【識別番号】 000229597

【氏名又は名称】 日本パーカライジング株式会社

【代表者】 里見 菊雄

【代理人】

【識別番号】 100091856

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 昇造

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061986

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0001422

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属石けんに関する、粒子、粉末、懸濁液、粉末もしくは懸濁液の製法、及び潤滑皮膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水に難溶性もしくは不溶性であって、脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩又は水溶性エステルとの反応性を有する無機多価金属化合物を核としてその表面を該多価金属の金属石けんの皮膜が被覆してなる粒子。

【請求項 2】 前記無機多価金属化合物の粒子の平均粒子径が $300\ \mu\text{m}$ 以下であり、粒子全体に対する前記金属石けん皮膜の質量比が $1\sim 30$ 質量%である請求項 1 記載の粒子。

【請求項 3】 前記無機多価金属化合物中の多価金属が Zn 、 Fe 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Ca 、 Al 及び Sn から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 又は 2 記載の粒子。

【請求項 4】 前記無機多価金属化合物が該多価金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩又はリン酸塩である請求項 1～3 のいずれかに記載の粒子。

【請求項 5】 前記無機多価金属化合物が酸化亜鉛又はリン酸亜鉛である請求項 3 又は 4 記載の粒子。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載の粒子の表面をさらに脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩又は水溶性エステルの皮膜が被覆してなる粒子。

【請求項 7】 前記無機多価金属化合物の粒子の平均粒子径が $300\ \mu\text{m}$ 以下であり、粒子全体に対する前記金属石けん皮膜の質量比が $1\sim 30$ 質量%であり、粒子全体に対する前記した脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩又は水溶性エステルの皮膜の質量比が $0.1\sim 5$ 質量%である請求項 6 記載の粒子。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載の粒子からなる粉末。

【請求項 9】 請求項 1～5 のいずれかに記載の粒子が水又は脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩又は水溶性エステルの水溶液に懸濁してなる

懸濁液であって、前記無機多価金属化合物の粒子の平均粒子径が $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、粒子全体に対する前記金属石けん皮膜の質量比が $1\sim 30$ 質量%である該懸濁液。

【請求項 10】 水に難溶性もしくは不溶性であって、脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩又は水溶性エステルとの反応性を有するの無機多価金属化合物と脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩又は水溶性エステルとを水中で加温下に混合し、得られる懸濁液を乾燥することを特徴とする請求項 8 記載の粉末の製造方法。

【請求項 11】 水に難溶性もしくは不溶性であって、脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩又は水溶性エステルとの反応性を有するの無機多価金属化合物と脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩又は水溶性エステルとを水中で加温下に混合することを特徴とする請求項 9 記載の懸濁液の製造方法。

【請求項 12】 請求項 1～7 のいずれかに記載の粒子を 1 質量%以上含有する潤滑皮膜。

【請求項 13】 乾燥膜厚が $0.5\sim 50\ \mu\text{m}$ である請求項 12 記載の潤滑皮膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は広範囲に用いることができ、耐焼付き性に優れ、塑性加工時の工具摩耗および加工油の汚染を防ぐことができる、金属石けんに関する、粒子、粉末、懸濁液、粉末もしくは懸濁液の製法、及び潤滑皮膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

各種潤滑剤などとして広範囲に用いられている金属石けんは、鍛造、伸線、パイプの抽伸加工、プレス成形加工などに代表される金属材料の冷間塑性加工分野において重要な役割を担っている。これらの分野において金属石けんは、金属加工時における被加工材と工具との摩擦係数を下げることで加工エネルギーを飛躍

的に低減化する目的の潤滑成分として古くから使用されており、冷間塑性加工分野の発展に大きく貢献してきた。例えば、塑性加工分野での金属石けんの直接的な使用例としては、伸線加工時に用いられる補助潤滑剤などへの利用技術がある。これは予め線材表面にボラックス皮膜、消石灰皮膜、リン酸亜鉛皮膜などのキャリア層を施し、これを伸線加工する際、被加工材がダイスを通過する直前に金属石けんを多く含む補助潤滑剤を付着させて潤滑性を付与もしくは補足するものであり、金属石けん粉末を多量に用いるケースである。その他にも、金属石けんを主成分とした潤滑粒子を水中や油中に懸濁した塗布型潤滑剤なども上記キャリア層との組み合わせで数多く使用されているなど、冷間塑性加工分野での金属石けんの応用技術は多岐に亘っている。

【0003】

しかし、金属石けんを用いる上での問題点もある。例えば、石灰系皮膜処理などのキャリア層を施し、金属石けんを多く含む補助潤滑剤を付着させ、スキンパス伸線加工を行って潤滑皮膜を完成するヘッダー加工用の鋼線の場合である。この潤滑皮膜被覆鋼線は、加工油中でヘッダー加工を施されるが、この時に脱落する潤滑皮膜カス中の金属石けん類が加工油中で膨潤したり微細に懸濁化することで加工油を極端に汚染してしまうのである。この現象は、キャリア層と潤滑皮膜層との密着性が低いため起こると考えられる。

【0004】

一方、直接的に金属石けんを用いる上記技術とは若干異なるが、この分野で金属石けんを用いる上で非常に興味深く、冷間塑性加工に非常に適した潤滑皮膜の形成技術として「リン酸塩＋石けん処理」が古くから一般的に用いられている。この処理は、予め被加工材表面に反応性化成処理層として強固に密着したリン酸塩皮膜層を施し、それに水溶性脂肪酸塩水溶液を加温接触することによって反応性石けん層を含む金属石けん皮膜を形成するものである。この方法によると、金属石けん層がリン酸塩皮膜表面に強固に被覆されているため、上記「キャリア層＋補助潤滑剤」の場合と比較すると、潤滑成分の加工追従性が良好で比較的強加工に適し、かつ加工時に脱落する潤滑皮膜カスから石けんおよび金属石けんが分離して極端に加工油を汚染する現象は起こり難いなどの利点がある。

【0005】

しかし、リン酸塩処理も、その上層への金属石けん被覆処理も化学反応による皮膜形成法であるため、冷間塑性加工現場での化学反応制御および管理作業が複雑であり、廃水処理や設備投資を含めると多大なコストも必要とされる。また、鋼材種、鋼材の表面状態などによって形成される皮膜の性能は大きく変動するため、安定した品質を維持するための手間は非常に大きく、さらには産業廃棄物の多量発生も環境負荷に対する大きな懸念材料となっていることから、最近では簡便で環境対応型の皮膜形成方法の開発が積極的に進められている。

【0006】

塑性加工時における潤滑皮膜は被加工材と工具との間に入り込むことによって被加工材表面と工具との直接的な金属接触を避けるものであり、潤滑皮膜は液体であっても固体であっても良い。しかし實際上、油系潤滑剤などに代表される液体潤滑剤は厳しい塑性加工に対して適さない場合が多い。これは、被加工材と工具との間でそれぞれの直接接触を防止している潤滑膜が剪断を受け、潤滑膜切れを起こすために焼き付きが発生するためである。そのために、液体潤滑剤を使用する場合や、加工熱により溶融し液状化する金属石けんなどの潤滑成分を用いた場合に関してもリン酸塩皮膜やボラックスなどのキャリア皮膜との組み合わせにて用いるのが一般的であり、これによって加工時の被加工材表面と工具との間にキャリア層とともに潤滑成分が入り込み、加工力の低減および焼付き防止を担っている。ただし厳密に言えば、この場合にも、キャリア層表面と工具表面との間では潤滑膜切れは発生するため、摩擦係数が高いキャリア層によって工具表面が少しずつ摩耗を受け工具寿命が短くなる場合があり問題視されている。

さらに、最近では、生産効率を高める目的で冷間塑性加工工程を短縮することから一回の加工度が高まっていく傾向があり、「リン酸塩＋石けん処理」であっても十分な潤滑層を保持したまま表面積拡大に追従することが困難となってきた。

【0007】

これらの問題点を解決するために、冷間塑性加工用潤滑皮膜の形成技術として工程短縮型潤滑皮膜剤などが開発されつつある。この技術は、被加工材表面に対

して液状の皮膜剤を付着させ、次いで乾燥するだけの簡便な工程によって高度な冷間塑性加工性能を付与するものである。このような発明として、特開2000-63880号公報には、(A)合成樹脂、(B)水溶性無機塩および水を含有し、(B)/(A) (固形分重量比)が0.25/1~9/1であって、合成樹脂が溶解または分散していることを特徴とする金属材料の塑性加工用潤滑剤組成物が開示されている。さらに滑剤成分として、金属石けん、ワックス、ポリテトラフルオロエチレンおよび油よりなる群から選ばれる少なくとも一種を1~20質量%含有させるのが好ましく、前記水溶性無機塩としては、硫酸塩、ホウ酸塩、モリブデン酸塩、バナジン酸塩およびタングステン酸塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種が好ましいことも記載されている。すなわち、この発明は、キャリアとなり得る皮膜成分中に金属石けんやワックスなどの潤滑成分を分散した形で含有し、これを被加工材表面にコーティングすることで、高度な加工性能を有する潤滑皮膜を簡単かつ省力的に得ることができる優れた技術である。これらの潤滑成分としても金属石けんを用いている場合が多いが、無機塩や樹脂成分によって皮膜中に固定化されているために、「キャリア層+補助潤滑剤」などの皮膜構造のように層間密着性に影響されず、加工時の単独脱落の心配についても一般的に少ないとされている。また、幅が200 μ m程度もある比較的大きな結晶単位の潤滑皮膜である「リン酸塩+石けん処理」の皮膜と比較して、滑剤成分の微粒子化などによって滑剤の表面積を任意に調整できる利点から、表面積拡大が大きい強加工についても優れるものが開発されつつあり、潤滑性能面においても有望な技術である。しかし、これらに関しても皮膜構造上、露出されている高摩擦係数のキャリア層が工具との接触を繰り返し工具寿命に悪影響を及ぼすことには変わらないのである。

【0008】

これらの現状から、冷間塑性加工分野で要求されている潤滑皮膜とは、潤滑剤層がキャリア層を被覆するように強固に複合化した微細な粒子構造であって、かつ複雑な処理工程を必要としない塗布型処理によるものであると考えられる。これにより、環境対応および工程短縮処理の実現、工具摩耗に対する負荷の低減、潤滑皮膜カスによる加工油の汚染低減などを実現できる。このような理想的潤滑

剤の開発は大きな課題であり急務とされている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来技術の抱える問題を解決するためのものであって、主に塗布型潤滑皮膜に用いられる成分として、耐焼付き性に優れ、かつ表面の摩擦係数が低いために塑性加工時における工具摩耗を抑制でき、加工油の汚染を起こし難いような新規な粒子、さらには、潤滑剤層に含ませた場合潤滑剤層がキャリア層を被覆するように強固に複合化させることができる粒子、かかる粒子からなる粉末、かかる粒子を含有する懸濁液、かかる粉末もしくは懸濁液の製法、及びかかる粒子を含有する潤滑皮膜を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を行ってきた結果、水に難溶性もしくは不溶性であって、脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩又は水溶性エステルとの反応性を有するの無機多価金属化合物の粒子を核とし、その表面を該多価金属の金属石けんの皮膜が被覆してなる粒子、又はこの粒子の表面を、さらに、脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩又は水溶性エステルの皮膜が被覆してなる粒子が、主に塗布型潤滑皮膜に用いられる成分として、耐焼付き性に優れ、かつ表面の摩擦係数が低いために塑性加工時における工具摩耗を抑制でき、加工油の汚染を起こし難い材料として好適であることを見出し本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、水に難溶性もしくは不溶性であって、脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩又は水溶性エステルとの反応性を有するの無機多価金属化合物の粒子を核としてその表面を該多価金属の金属石けんの皮膜が被覆してなる粒子（以下、2層粒子という場合がある）、この粒子の表面を、さらに、脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩又は水溶性エステル（以下、「脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩又は水溶性エステル」を「アルカリ石けん等」という場合がある）の皮膜が被覆してなる粒子（以下、3層粒

子という場合がある)、かかる粒子からなる粉末、かかる粒子が水又はアルカリ石けん等の水溶液に懸濁してなる懸濁液であって、前記無機多価金属化合物の粒子の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下であり、粒子全体に対する前記金属石けん皮膜の質量比が $1\sim 30$ 質量%である該懸濁液、かかる粉末又は懸濁液の製造方法、かかる粒子を 1 質量%以上含有する潤滑皮膜に関する。なお、以下、 2 層粒子及び/又は 3 層粒子を被覆粒子という場合がある。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の被覆粒子を製造するのに使用される水に難溶性もしくは不溶性であって、アルカリ石けん等との反応性を有する無機多価金属化合物は、本発明の被覆粒子において金属石けん層を固定化する核として重要な成分である。本発明で用いる無機多価金属化合物は、通常、粉体もしくは水に分散化した状態で供給される粒状物質である。かかる無機多価金属化合物としては、特に限定するものではないが、多価金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、シュウ酸塩などが挙げられ、前記多価金属としては Zn 、 Fe 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 Ca 、 Al 及び Sn が工業的なコスト面でも好適であり、中でも Zn がより好適である。該無機多価金属化合物の好適な具体的例としては、リン酸亜鉛、酸化亜鉛、リン酸鉄、シュウ酸鉄、リン酸マンガン、リン酸ニッケル、リン酸コバルト、リン酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウムなどが挙げられ、中でもリン酸亜鉛、酸化亜鉛が特に好適に用いられる。

【0013】

該無機多価金属化合物の粒子径は、潤滑剤用途で本被覆粒子を造る上において小さい方が好ましく、具体的には $300\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。小さい方には特に限界はないが、製造上の制約から通常 $0.3\mu\text{m}$ 程度が限度である。なお、水に懸濁化した状態での本発明の被覆粒子を得る場合には無機多価金属化合物の平均粒子径は $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を超えると水分散状態を安定に保つことが困難になる。

【0014】

本発明において無機多価金属化合物を被覆する金属石けんは該無機多価金属化合物とアルカリ石けん等との反応によって生成する該多価金属とアルカリ石けん等を構成する脂肪酸との塩である。前記金属石けんとしては、好ましくは炭素数8～22より好ましくは炭素数16～20の飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸（例えば、パルミチン酸、ステアリン酸、イコサン酸、オレイン酸等）のZn、Fe、Mn、Ni、Co、Ca、Al、Sn等の多価金属との塩が挙げられ、代表的にはステアリン酸亜鉛が挙げられる。

核表面を十分に被覆するという観点から、該被覆粒子全体に対する金属石けん皮膜の質量比は1～30質量%であるのが好ましく、2～15質量%であるのがより好ましい。

【0015】

本発明の被覆粒子は上記無機多価金属化合物とそれを被覆する該多価金属の金属石けんの2層からなる粒子の表面をアルカリ石けん等の皮膜が被覆してなる粒子をも包含する。ここでこの3層からなる粒子における、上記無機多価金属化合物とそれを被覆する該多価金属の金属石けんからなる粒子はすでに記述したものと同様で良い。この3層粒子において、粒子全体に対するアルカリ石けん等の皮膜の質量比は、粒子の耐熱性を高め安定な潤滑性能を維持する目的で、水溶性分を少なくする観点から、0.1～5質量%であるのが好ましく、0.1～3質量%であるのがより好ましい。

【0016】

本発明においてアルカリ石けん等は2層粒子を製造するために必要とされるのみならず、それ自体が3層粒子の最外層を形成する。本発明で用いるアルカリ石けん等は、脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩又は水溶性エステルである。脂肪酸としては、炭素数8～22、特に炭素数16～20の飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸が好ましく、具体的には、オクタン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イコサン酸、オレイン酸等が挙げられる。アルカリ金属としてはナトリウム、カリウム、リチウムが好ましい。水溶性エステルとしては上記脂肪酸のカルボキシル基にエチレンオキシドが開環

重合して得られるエステルなどが挙げられる。アルカリ石けん等の好ましい具体例としては、パルミチン酸、ステアリン酸又はイコサン酸のナトリウム塩又はカリウムが挙げられ、中でもステアリン酸ナトリウムがもっとも好ましい。ステアリン酸ナトリウムとしては、純粋なものでも良いし、他の脂肪酸のナトリウム塩を含有するものでも良い。後者のステアリン酸ナトリウムとしてC18石けんとして市販されているステアリン酸ナトリウムが挙げられ、その組成はステアリン酸ナトリウム95%以上、C16脂肪酸が3%未満、C15とC17との混合脂肪酸が1%未満である。

【0017】

本発明はまた上記被覆粒子（すなわち上記2層粒子又は3層粒子）からなる粉末に関する。

本発明はまた上記2層粒子が水又はアルカリ石けん等の水溶液に懸濁してなる懸濁液であって、前記無機多価金属化合物の粒子の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下である該懸濁液に関する。2層粒子中での前記無機多価金属化合物の粒子の平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を超えると水懸濁状態を安定に保つことが困難になる。また、この懸濁液における2層粒子全体に対する金属石けん皮膜の質量比は、前記2層粒子の場合と同様に、1～30質量%であるのが好ましく、2～15質量%であるのがより好ましい。また、この懸濁液には分散質の安定性をより高める観点から、各種界面活性剤、分散剤、水溶性樹脂などを配合することができる。懸濁液全体に対する2層粒子の割合は特に2層粒子の安定な懸濁を保てる限り特に制限はないが、通常、1～50質量%程度であるのが好ましく、5～40質量%程度であるのがより好ましい。

【0018】

次に、本発明の上記粉末及び懸濁液の製造法について説明する。

本発明の粉末は、アルカリ石けん等の水溶液中に前記無機多価金属化合物の粒子を懸濁させ、加熱下に攪拌して該無機多価金属化合物粒子の表面に金属石けん膜を生成させ、ついで該懸濁液を乾燥することにより得ることができる。

前記無機多価金属化合物に対するアルカリ石けん等の使用量については、前記したような被覆粒子に対する金属石けんの質量比になるように、アルカリ石けん

等を用いればよいが、具体的には、前記無機多価金属化合物：アルカリ石けん等のモル比として100：0.05～100：25の範囲であることが好ましい。アルカリ石けん等の量が100：0.05を下回ると金属石けん被覆層が極端に少なくなり、期待される効果が十分に発現しない傾向となる。また、100：25を超えても被覆反応は極端に効率を落とし経済的に不利となる傾向となる。さらに、本発明の粉末を潤滑剤用途で用いる場合には、前記無機多価金属化合物：アルカリ石けん等のモル比として100：0.25～100：15の範囲であることが好ましい。アルカリ石けん等の量が100：0.25未満では潤滑性に十分な性能が得られにくい傾向となり、100：15を超えると未反応アルカリ石けん等が多く存在するために懸濁液の発泡性が高くなるなどの問題が発生する傾向となる。

【0019】

該粉末の製造に伴う反応を促すためには懸濁液の温度を60℃以上、特に70～100℃とし、pHを9以上、特に10～12に調整しておくことが好ましい。この反応機構としては、無機多価金属化合物粒子の表面で該無機多価金属化合物とアルカリ石けんととの複分解反応が起こり、該無機多価金属化合物粒子を核として金属石けん層が被覆するものと推測される。pHを上記アルカリ側にするためにアルカリ金属の水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）、炭酸塩（炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等）、重炭酸塩（重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム等）、アンモニア水などを用いることができるが、中でも水酸化ナトリウムが好ましい。好ましい量の金属石けん皮膜を被覆させた後、該懸濁液を乾燥して粉末にするが、乾燥の方法は常法によればよい。例えば、該懸濁液を濾過後、固形分を乾燥する、該懸濁液を噴霧乾燥するなどの方法を用いることができる。

【0020】

上記した本発明の粉末の製造方法により得られる粉末は、通常、該無機多価金属化合物と金属石けんとアルカリ石けん等とからなる3層粒子の粉末である。該無機多価金属化合物と金属石けんとからなる2層粒子の粉末を製造するには、上記のようにして得られる3層粒子の表面に付着したアルカリ石けん等を熱水、アルコール水溶液などにより洗い流せばよい。

【0021】

次に、本発明の懸濁液は、アルカリ石けん等の水溶液中に前記無機多価金属化合物の粒子を懸濁させ、加熱下に攪拌して該無機多価金属化合物粒子の表面に金属石けん膜を生成させることにより得ることができる。この場合には、該無機多価金属化合物粒子を安定に懸濁させるために、該無機多価金属化合物粒子の粒子径を $20\mu\text{m}$ 以下に調整することが必要があり、 $10\mu\text{m}$ 以下に調整することが好ましい。また、懸濁状態をより安定化するために各種界面活性剤、分散剤、水溶性樹脂などを配合してもよい。

無機多価金属化合物に対するアルカリ石けん等の使用量、及び反応を促すためには懸濁液の温度やpH、pHを上記アルカリ側にするための添加物については、本発明の粉末の製造の場合と同様にすればよい。

【0022】

本発明の金属石けんに関する、上記粉末及び懸濁液は、冷間塑性加工分野などに用いられる潤滑剤として優れた性能を発現する。すなわち、本発明の粉末又は懸濁液を冷間塑性加工を施す被加工材表面に付着させることによって形成した皮膜は、冷間塑性加工用潤滑皮膜としての優れた性能を示す。本発明の粉末又は懸濁液を潤滑皮膜に用いる場合には、本粉末又は懸濁液を単独で皮膜化しても良いが、他の一般的な潤滑ワックスや固体潤滑剤、極圧添加剤、皮膜形成樹脂、粘性調製剤などと併用してもよい。例えば、鉱油やパーム油などを主成分とする潤滑油や、加工時に熔融し液状化するようなオレフィンワックスや高分子系ワックスなどと、本粉末又は懸濁液との併用によって、これらに優れた耐焼付き性を付与することができる。

【0023】

潤滑皮膜に対して本発明の粉末又は懸濁液を配合し耐焼付き性を付与する場合には、潤滑皮膜中の本粉末又は懸濁液中の固形分の質量比として、1質量%以上であることが好ましく、5質量%以上の配合がさらに好ましい。本粉末又は懸濁液中の固形分の配合比が1質量%に満たない場合には潤滑皮膜に対する十分な耐焼付き性を付与できない。また、付着条件などに関しては特に限定されないが、潤滑皮膜の乾燥膜厚は $0.5\sim 50\mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましく、より好ま

しくは1.0～30 μm の範囲である。膜厚が0.5 μm に至らないと特に強加工分野では十分な耐焼付き性が得られずに加工不良を起こす懸念がある。また、50 μm を超えて付着させても余剰となり工具への導入時の脱落分が多くなるだけなので経済的に不利となる傾向になる。

【0024】

本発明の粉末又は懸濁液中の固形分を含む潤滑皮膜を被加工材表面に形成する方法としては特に限定されないが、常法を用いて行えばよい。例えば水分散体の場合は、浸漬処理、スプレーなどの流しかけ処理、ロールコーター処理などにより水分散液を付着させ、次いで自然乾燥、もしくは強制的な熱風乾燥などによって潤滑皮膜を得ることができる。この際に、本粉末又は懸濁液中の固形分の付着性を高めるために樹脂成分や無機塩成分などを、また本粉末又は懸濁液中の固形分の潤滑性を補足するために油、石けん、金属石けん、ワックスなどを混合して用いてもよい。

【0025】

また、もっぱら乾燥粉末状態からの皮膜形成方法としては、パウダーボックス法、静電塗布法などによって本発明の粉末を付着させればよく、特に静電塗布法は付着性や付着量のコントロールが簡便であり、安定かつ均一な潤滑皮膜が得られることから好ましい。本粉末を付着させる場合に、被加工材表面からの脱落を防止するために低融点の樹脂成分やワックス成分を混合しておき、被加工材を加熱することにより本粉末を固定化することも可能である。その他、潤滑性の補足として石けん、金属石けん、ワックス、樹脂などの粉末を混合して用いることもできる。さらに、本発明の粉末を付着させた後に、スキンプス程度の軽度な塑性加工を施すことで、加工熱と圧力とによって連続フィルム状の潤滑皮膜を得ることができ、潤滑性能や耐食性などのバリア性能がより優れた皮膜となるため好ましい。特に静電塗布法とスキンプス程度の軽度な塑性加工との組み合わせで完成される潤滑皮膜は、全ての性能面で「りん酸塩+石けん皮膜」に匹敵する。この場合は、本粉末と高分子系の合成ワックスとを、好ましくは1:9～9:1、より好ましくは1:1～9:1の質量比の範囲で混合した皮膜が潤滑性や耐油性などで優れている。

【0026】

【実施例】

本発明の実施例を比較例と共に挙げることによって、本発明をその効果と共にさらに具体的に説明する。

【0027】

1. 金属石けん被覆粒子の懸濁液及び粉末の製造

下記に示す製造方法に沿って、金属石けん被覆粒子の懸濁液及び粉末を製造した。なお、目的とする、前記無機多価金属化合物の核を金属石けん膜が被覆している被覆粒子が製造されていることを確認するため、製造された粉末又は製造された懸濁液を乾燥して得られた粉末中の石けん分をエタノール水溶液中に溶解するアルカリ石けん分と、溶解しない金属石けん分とに分離し、それぞれの質量を測定することによって金属石けん分の生成を確認した。以下に、より詳しく方法を述べる。1gの粉末試料を50%エタノール水溶液中で4時間攪拌し、次いで濾紙により濾過する。その後、濾過水と残渣とをそれぞれ1N塩酸中にて加熱することにより含まれる石けん分を脂肪酸に分解した。これをジエチルエーテルにて抽出し、 $\text{金属石けん生成率} = \left(\left[\left(\text{金属石けんからの脂肪酸} \right) / \left(\text{アルカリ石けんからの脂肪酸} + \text{金属石けんからの脂肪酸} \right) \right] \times 100 \right)$ を求めた。金属石けん生成率が50%以上である場合に、核表面に十分な金属石けん層が被覆しているものとした。

【0028】

(A1)

平均粒径1 μm で1Lの水に分散化したリン酸亜鉛粒子100gに対して、ステアリン酸ナトリウムを10g、水酸化ナトリウムを1gを混合し、90~95℃の液温で30分間攪拌混合することにより金属石けん被覆粒子の懸濁液を得た。

※金属石けん生成率=82% (この値は2層粒子全体に対する金属石けん皮膜の質量比として約8%に相当する)

(A2)

リン酸亜鉛粉末200gと、ステアリン酸カリウム30gと、水酸化カリウム

1 g とを、700 mL の水中に攪拌分散し、70℃の液温で1時間の攪拌混合をした。ついで、濾過により固形分を採取し、これをさらに50%エタノール水溶液中で4時間攪拌し、再度の濾過によって固形分を採取した。これを100℃のオーブンにて乾燥させることによって、アルカリ石けん層を含まない金属石けん被覆粒子の乾燥粉末を得た。

※金属石けん生成率=78% (この値は2層粒子全体に対する金属石けん皮膜の質量比として約10%に相当する)

(A3)

酸化亜鉛粉末200 g と、ステアリン酸ナトリウム10 g と、水酸化ナトリウム3 g とを、700 mL の水中に攪拌分散し、90℃の液温で20分間の攪拌混合をした。ついで、濾過により固形分を採取し、100℃のオーブンにて乾燥させることによって金属石けん被覆粒子の乾燥粉末を得た。

※金属石けん生成率=53% (この値は3層粒子全体に対する金属石けん皮膜の質量比として約3%に相当する)

【0029】

2. 耐油汚染性試験

本発明の金属石けん被覆粒子の粉末が解決しようとする課題の一つとして耐油汚染性がある。これは従来の金属石けん粉末の代用として潤滑剤用途などに用いた場合に、金属石けんの欠点である加工油の汚染現象を解決しようとするものである。以下にその試験方法と評価基準を示す。上述した本発明の金属石けん被覆粒子粉末と、市販の金属石けん粉末とを、それぞれ市販のフォーマー油100 g 中に対して1 g 添加し、60℃の攪拌状態で1週間放置した。その後、攪拌を止め、1時間後の油の懸濁状態で耐油汚染性を評価した。なお、懸濁成分は、できるだけ速やかに沈殿分離できる方が好ましい。

評価基準： A：分散物が完全に沈殿し、透明層が容積の95%以上を占める。
B：分散物が沈殿し、容積の95%未満の透明層を確認できる。C：油が懸濁状態であり、透明層を確認できない。

【0030】

本発明の実施例1および2、比較例1および2についての耐油汚染性試験の評

価結果を表1に示す。実施例に記載された本発明の金属石けん被覆粒子粉末は非常に耐油汚染性に優れていた。これは無機多価金属化合物粒子表面に金属石けん層が固定化されていることにより油中に脱離し難くなっているからであると考えられる。一方、比較例のステアリン酸カルシウム粉末（B3）およびステアリン酸亜鉛粉末（B6）は、核を有さない金属石けん粉末であるために、油中では膨潤状態となり、微細な分散化によって油に懸濁し続けた。

【0031】

【表1】

	試料粉末	耐油汚染性結果
実施例1	A2	A
実施例2	A3	A
比較例1	B3	C
比較例2	B6	C

【0032】

3. 潤滑皮膜材料としての評価

上記で得られた本発明の金属石けん被覆粒子懸濁液又は金属石けん被覆粒子粉末を潤滑皮膜材料として用いた実施例3～9の潤滑皮膜、及び本発明の金属石けん被覆粒子懸濁液も金属石けん被覆粒子粉末も用いない比較例3～7の潤滑皮膜の組成比を表2に示した。

【0033】

3. 1. 潤滑皮膜成分

以下に、本試験の潤滑皮膜材料に用いられる各成分を示す。

（A1）上記で得られた本発明の金属石けん被覆粒子懸濁液

- (A 2) 上記で得られた本発明の金属石けん被覆粒子粉末
- (A 3) 上記で得られた本発明の金属石けん被覆粒子粉末
- (A 4) 平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ のりん酸亜鉛粒子の水懸濁液
- (A 5) 平均粒子径が $50 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛粉末
- (B 1) 水分散型ポリエチレンワックス
- (B 2) 水分散型オレフィンワックス
- (B 3) ステアリン酸カルシウム粉末
- (B 4) モンタン酸ワックス粉末
- (B 5) 酸化ポリエチレンワックス粉末
- (B 6) ステアリン酸亜鉛粉末
- (C 1) ポリアクリル酸ナトリウム (分子量 10000)
- (C 2) ウレタン系樹脂水性エマルジョン (ポリエステル系ウレタン樹脂)

【 0 0 3 4 】

3. 2. 处理方法

試験材表面に、本発明の実施例および比較例の潤滑皮膜を施すために、以下の各種処理方法を用いた。

(イ) 浸漬処理方法

表面清浄化した試験片を常温の潤滑皮膜処理液中に浸漬することにより潤滑皮膜処理液を付着させ、ついで100℃の熱風乾燥炉にて乾燥して試験片表面に潤滑皮膜を形成させた。なお、乾燥皮膜の付着重量は約15 g/m²であった。

(口) 静電塗布方法

表面清浄化した試験片に潤滑皮膜処理粉を静電塗布し、粉状付着状態での潤滑皮膜を試験片表面に形成させた。静電粉体装置としては日本パーカライジング株式会社製のGX300を用い、電圧60kVにて潤滑皮膜処理粉を帯電させた。また、試験片表面への、帯電させた潤滑皮膜処理粉の静電粉体塗装による付着は、日本パーカライジング株式会社製の静電塗装ガンGX116を用いて行った。この際の粉体供給のエア圧力はメイン：98kPa、サブ：196kPaとして行った。なお、塗布時間は1秒とし、粉体皮膜の付着重量は約15g/m²であった。

【0035】

3. 3. 試験方法および評価基準

3. 3. 1. スパイク試験

特開平5-7969号公報に開示された方法に準じたスパイク試験加工を行い、加工後試験片のスパイク高さにて潤滑性を評価した。スパイク高さは高いほど潤滑性に優れる。

試験片：試験に供した材料は市販のS45C球状化焼鈍材で、試験片形状は直径25mmφで高さが30mmである。

評価基準： A：スパイク高さが13mm以上
B：スパイク高さが12mm以上13mm未満
C：スパイク高さが12mm未満
D：金型に焼き付き成型不能

【0036】

3. 3. 2. 引き抜き試験

市販のドロベンチ引き抜き試験機を用い、鋼線に付着させた各潤滑皮膜についてスキンプス程度の引き抜き加工（一段目：断面積減少率10.3%）を施し、更に、断面積減少率が31.5%の強度な引き抜き加工（二段目）を行った。

試験片：試験に供した材料は市販のSCr440材で、試験片形状は直径9.5mmφで長さが1mである。

評価基準： A：二段目まで焼き付きや傷の発生無し
B：二段目まで焼き付き無し、若干の傷発生有り
C：一段目まで焼き付きや傷の発生は無いが、二段目で焼き付きが発生し引き抜き不可

D：一段目で焼き付きが発生し引き抜き不可

【0037】

【表2】

	潤滑皮膜組成				処理方法
	耐焼付き成分（配合量％）			その他（配合量％）	
	潤滑剤成分（配合量％）				
実施例 3	A 1（100）	—		—	イ
4	A 1（50）	B 1（45）		C 1（5）	イ
5	A 1（20）	B 2（70）		C 2（10）	イ
6	A 2（100）	—		—	ロ
7	A 2（80）	B 4（20）		—	ロ
8	A 3（50）	B 5（50）		—	ロ
9	A 3（30）	B 4（60）		C 1（10）	ロ
比較例 3	A 4（100）	—		—	イ
4	A 4（50）	B 1（45）		C 1（5）	イ
5	A 5（100）	—		—	ロ
6	A 5（50）	B 3（50）		—	ロ
7	A 5（30）	B 5（70）		—	ロ

*各成分の配合量は固形分としての配合量である。

【0038】

【表 3】

	潤滑皮膜材料としての評価結果	
	スパイク試験	引き抜き試験
実施例 3	B	B
4	A	A
5	A	A
6	B	B
7	A	A
8	B	B
9	A	B
比較例 3	D	D
4	C	C
5	D	D
6	C	D
7	C	C

【0039】

以上の評価結果に示されるように、耐焼付き成分としての役割を果たす一方で潤滑性能をも有する本発明の金属石けん組成物を用いた実施例 3～9 の潤滑皮膜は、いずれにおいても良好な潤滑性能を示した。一方、比較例 3～7 では高摩擦係数である耐焼付き成分の露出に伴い、強度な加工を求められる潤滑皮膜としては十分な性能を示せず、工具に対しての負荷に関しても高いものと判断された。

【0040】

【発明の効果】

以上の説明から明かなように、本発明の無機多価金属化合物を核とし、これを金属石けん膜又は金属石けん膜及びその上にさらにアルカリ石けん等の膜が被覆してなる被覆粒子は、主に塗布型潤滑皮膜に用いられる成分として、耐焼付き性に優れ、かつ表面の摩擦係数が低いために塑性加工時における工具摩耗を抑制でき、加工油の汚染を起こし難い材料として好適である。したがって、本発明の産業上の利用価値は極めて大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塗布型潤滑皮膜に用いられる成分として、耐焼付き性に優れ、かつ表面の摩擦係数が低いために塑性加工時における工具摩耗を抑制でき、加工油の汚染を引き起こし難い新規な粒子の提供。

【解決手段】 水に難溶性もしくは不溶性であって、脂肪酸のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩又は水溶性エステルとの反応性を有する無機多価金属化合物を核としてその表面を該多価金属の金属石けんの皮膜が被覆してなる粒子、及び該粒子に関する粉末、懸濁液、製法、潤滑皮膜。

特 2002-083906

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-083906
受付番号	50200416646
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 3月26日

<認定情報・付加情報>
【提出日】

平成14年 3月25日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000229597]

1. 変更年月日	1990年 8月15日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋1丁目15番1号
氏 名	日本パーカライジング株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.